

## COPOLYMERES A GRADIENT SOLUBLES OU DU MOINS DISPERSIBLES DANS L'EAU COMME DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES

5 L'invention se rapporte au domaine de copolymères amphiphiles, particulièrement au domaine des copolymères amphiphiles à gradient et plus particulièrement au domaine des copolymères à gradients solubles ou dispersibles dans l'eau comme dans les solvants organiques.

Elle concerne aussi un procédé de synthèse de ces copolymères à  
10 gradient, un procédé de mise en œuvre de tels polymères en solution dans l'eau ou dans un mélange eau alcool à des concentration supérieures ou égales à 5%.

L'invention concerne aussi l'utilisation de telles solutions dans des formulations qui peuvent être utilisées dans différents secteurs applicatifs tels  
15 que la cosmétique, les peintures aqueuses, l'adhésion sur des surfaces ayant peu d'affinité naturelle pour l'eau, la dispersion de charges minérales.

De manière générale on peut décrire un matériau polymère par les trois grandeurs suivantes : masse moyenne en nombre désignée ci-après par  $M_n$  ; masse moyenne en poids désignée ci-après par  $M_w$  ainsi que par l'indice  
20 de polymolécularité  $I_p$ .

Ces trois grandeurs suffisent à décrire un homopolymère ou un copolymère à condition de bien connaître sa composition chimique. En fait, les définitions suivantes vont mettre en évidence qu'un copolymère à gradient doit être décrit bien plus précisément et que les paramètres de sa synthèse seront  
25 déterminant pour le décrire correctement.

Dans ce qui suit l'abréviation  $T_g$  désigne la température de transition vitreuse d'un polymère.

Dans la présente invention on désignera indifféremment par monomère hydrophile des monomères dont les homopolymères  
30 correspondants sont hydrosolubles ou hydrodispersibles ou dont une forme ionique l'est.

Un homopolymère est dit hydrosoluble s'il forme une solution limpide lorsqu'il est en solution à 5% en poids dans l'eau, à 25°C.

Un homopolymère est dit hydrodispersible si, à 5% en poids dans l'eau, à 25°C, il forme une suspension stable de fines particules, généralement  
5 sphériques. La taille moyenne des particules constituant ladite dispersion est inférieure à 1 µm et, plus généralement, varie entre 5 et 400 nm, de préférence de 10 à 250 nm. Ces tailles de particules sont mesurées par diffusion de lumière.

Les définitions suivantes sont utiles pour pouvoir distinguer les  
10 copolymères à gradients des autres copolymères et polymères :

Polymérisation radicalaire contrôlée :

- Polymérisation radicalaire contrôlée par des Nitroxydes. WO 96/24620 ou WO 00/71501 décrivent les outils de cette polymérisation et leur mise en œuvre. La compréhension scientifique d'une telle technique de contrôle  
15 est décrite par Fischer dans Chemical Reviews, 2001, 101, 3581, par Tordo et Gnanou dans J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 5929 et Hawker dans J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 3904 par exemple.

- Polymérisation par transfert d'atome radicalaire. Décrite dans WO 96 30421, elle procède par l'insertion réversible sur un complexe  
20 organométallique dans une liaison de type carbone-halogène.

- Polymérisation radicalaire contrôlée par des dérivés soufrés de type xanthate, dithioesters, trithio carbonates ou carbamates. On pourra se reporter aux documents suivants : FR 01/02848, WO 02/068550, WO 98/01478, WO 99/35177, WO 98/58974, WO 99/31144, WO 97/01478. Une  
25 publication de référence dans le domaine étant : Rizzardo & al. Macromolecules, 1998, 31, 5559.

La polymérisation radicalaire contrôlée désigne des polymérisations pour les quelles les réactions secondaires qui conduisent habituellement à la ~~disparition des espèces propageantes (réaction de terminaison ou transfert)~~  
30 sont rendues très peu probables par rapport à la réaction de propagation grâce à un agent de contrôle des radicaux libres. L'imperfection de ce mode de polymérisation réside dans le fait que lorsque les concentrations en radicaux

libres deviennent importantes par rapport à la concentration en monomère, les réactions secondaires redeviennent déterminantes et tendent à élargir la distribution des masses.

#### Gradient

5        Copolymère à gradient : le copolymère à gradient est un copolymère d'au moins deux monomères obtenu généralement par polymérisation vivante ou pseudo vivante. Grâce à ces modes de polymérisation, les chaînes polymères croissent simultanément et donc incorporent à chaque instant les mêmes ratio de co-monomères. La distribution dans les chaînes polymères des  
10 co-monomères dépend donc de l'évolution, pendant la synthèse, des concentrations relatives des co-monomères. On se rapportera aux publications suivante pour une description théorique des copolymères à gradient : T. Pakula & al., Macromol. Theory Simul. 5, 987-1006 (1996) ; A. Aksimetiev & al. J. of Chem. Physics 111, n°5 ; M. Janco J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.  
15 (2000), 38(15), 2767-2778 ; M. Zaremski, & al Macromolecules (2000), 33(12), 4365-4372 ; K. Matyjaszewski & al. J. Phys. Org. Chem. (2000), 13(12), 775-786 ; Gray Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) (2001), 42(2), 337-338 ; K. Matyjaszewski Chem. Rev. (Washington, D. C.) (2001), 101(9), 2921-2990.

20        Gradient naturel : se dira d'un copolymère à gradient synthétisé en batch à partir d'un mélange initial de co-monomères. La distribution dans la chaîne des divers monomères suit donc une loi déduite de la réactivité relative et des concentrations initiales de monomères. Ces polymères constituent la classe la plus simple de copolymères à gradient car c'est le mélange initial qui  
25 définit la propriété finale de produit.

Gradient artificiel : se dira d'un copolymère dont on fera varier la concentration en monomères durant la synthèse par un artifice de procédé.

Gradient de composition : c'est la fonction G définie par

$$\vec{G}(x) = \sum \vec{[M_i]}(x)$$

30    où x désigne la position normalisée sur la chaîne polymère et  $[M_i](x)$  la concentration relative en cette position du monomère  $M_i$  (exprimée en mole). Dans le cas de monomères iso réactifs,  $[M_i](x)=1/2$ .

La fonction  $G(x)$  décrit donc la composition du polymère à gradient localement. Deux copolymères peuvent avoir une composition globale équivalente mais des fonctions  $G(x)$  très différentes. Les facteurs déterminant les fonctions  $G(x)$  sont les coefficients de réactivité relatifs des monomères ( $r_i$  pour le monomère  $M_i$ ) (qui dépendent principalement du type de procédé de synthèse (homogène, dispersé) et des solvants...), les concentrations initiales des monomères, les ajouts au cours de la polymérisation de monomères. A titre d'exemple citons le cas d'école d'un copolymère à gradient de styrène ( $M_1$ ) et de l'acide méthacrylique ( $M_2$ ) dans un système de polymérisation homogène.

La littérature nous donne  $r_1 = 0,418$  et  $r_2 = 0,6$ .

La variation des concentrations initiales en styrène et en acide méthacrylique permet l'obtention des différents copolymères à gradients ayant donc des chaînes à structures complètement différentes. Ainsi à 10% en acide méthacrylique on obtient un copolymère à gradient très faible dont on ne peut attendre une nanostructuration, à 20% on obtient un copolymère à « tête » hydrophile et queue hydrophobe avec un gradient suffisamment prononcé pour conduire à une nanostructuration. En revanche à 50%, les monomères étant isoréactifs dans ces conditions, le copolymère obtenu est du type alterné.

Malgré le fait que chacun des polymères décrits soit un polymère à gradient de styrène et d'acide méthacrylique, la différence de concentration initiale des monomères conduit à des chaînes de structures complètement différentes conférant aux copolymères des propriétés différentes.

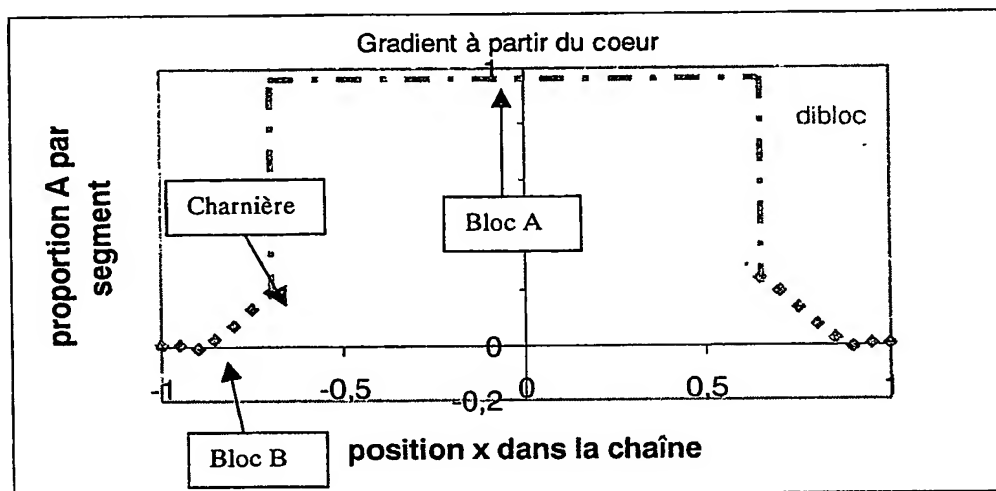
Cet exemple illustre donc l'importance des compositions initiales de monomère sur l'arrangement le long de la chaîne des différents monomères.

#### Copolymère à blocs :

Il s'agit en fait d'une sous classe de la famille des copolymères à gradient artificiel.  $M_i[x]$  est alors le produit d'au moins une fonction Dirac par une fonction monotone ce qui traduit le fait qu'on passe d'un mélange de monomères à un autre dans la chaîne du fait d'un changement subit des monomères dans le milieu réactionnel (stripping du premier mélange ou addition d'au moins un nouveau monomère. Certains copolymères à blocs se

différencient par le fait qu'ils possèdent une charnière statistique entre les deux blocs.

Dans WO 02/068550 les auteurs décrivent et revendiquent des polymères à blocs de type  $(AB)_n$  – cœur (avec  $n$  supérieur ou égal à 2) avec éventuellement une charnière entre les blocs A et B, de telles structures correspondent aux courbes  $GA(x)$  suivantes :



Nous voyons donc que la structure de telle chaîne est :

- symétrique
- la notion de bloc se traduit par une zone au moins de la chaîne où la composition en A est 1 et en B est 0.

- de telles structures correspondent à un procédé de synthèse basé sur la polymérisation d'un premier mélange de monomère puis d'un second avec éventuellement purification entre les deux étapes du polymère pour éviter le bloc charnière.

De tels composés sont nano-structurés et présentent donc des propriétés physiques et rhéologiques en rapport avec cette nano-structuration : la température d'ordre désordre est élevée. Jusqu'à cette température, la viscosité du polymère est très élevée et l'une des conséquences est que la mise en solution aqueuse ou en solvant de tels polymères est ardue voire impossible.

Il ressort de ces définitions et de ces exemples que les fonctions  $G(x)$ , la masse moyenne en nombre et l'indice de polymolécularité sont les trois données nécessaires et suffisantes qui différencient un copolymère à gradient d'un autre. Il ressort aussi que la fonction  $G(x)$  est directement déterminée par le procédé de synthèse.

De manière étonnante, la demanderesse a découvert que des polymères à gradient, amphiphiles possédant au moins un monomère hydrophile et au moins un monomère  $M_1$  dont l'homopolymère correspondant à une  $T_{g1}$  inférieure à 20°C présente l'avantage d'être facilement manipulables dans l'eau ou en solvant par rapport à des copolymères à blocs tout en conservant des propriétés rhéologiques intéressantes pour des applications telles que la peinture, les vernis, l'adhésion, la dispersion de charge ou encore les formulations à usage médical, dermatologique ou cosmétique, le monomère  $M_1$  pouvant être le monomère hydrophile.

Le premier objet de l'invention est un copolymère à gradients comprenant au moins deux monomères, le premier ( $M_1$ ) dont l'homopolymère correspondant à une  $T_{g1}$  inférieure à 20°C représente au moins 50% en poids du poids total du copolymère, le second ( $M_2$ ) dont l'homopolymère correspondant à une  $T_{g2}$  supérieure à 20°C et de préférence supérieure à 50°C représente au plus 50% en poids du poids total du copolymère. De plus au moins un des monomères doit être hydrophile et représenter au moins 5 % en poids du poids total du copolymère.

Le copolymère de l'invention comprend au moins un monomère  $M_i$  tel que la probabilité de rencontrer  $M_i$  en une position quelconque normalisée  $x$  située le long de la chaîne polymère est non nulle.

Préférentiellement,  $T_{g1}$  est comprise entre -150°C et 20°C et plus préférentiellement comprise entre -120°C et 15°C.

Selon une forme préférentielle de l'invention, le monomère hydrophile représente au moins 10% en poids du poids du copolymère.

En outre, le copolymère à gradient de l'invention présente des masses moyennes comprises entre 5000 g/mol et 1000000 g/mol, des indices de polymolécularité compris entre 1,1 et 2,5, de préférence entre 1,1 et 2.

Les monomères hydrophiles peuvent être choisis parmi les monomères suivants qui sont spontanément hydrophiles ou qu'une simple transformation (quaternarisation d'une amine ou neutralisation d'un acide) rend hydrophile dans la structure polymère :

- 5                   - les acides carboxyliques éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique , l'acide itaconique ou l'acide fumarique.
- les acrylates et méthacrylates de polyéthylène glycol ou de glycol substitués ou non sur leur fonction terminale par des groupements alkyl, phosphates, phosphonates, sulfonate.
- 10               - les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide ou le méthacrylamide et leur dérivés N substitués.
- les acrylates et méthacrylates d'aminoalkyle, les méthacrylamides d'aminoalkyle.
- les anhydrides carboxyliques porteurs d'une liaison vinylique tels
- 15               que l'anhydride maléique ou l'anhydride fumarique.
- les vinyles amides tels que la vinyle pyrrolidone ou la vinyle acétamide.
- les vinyles amines tels que la vinyle morpholine ou la vinyle amine.
- 20               - la vinyle pyridine.

De préférence M<sub>1</sub> est choisi parmi les monomères suivants :

- les acrylates d'alkyle en C1-C12 linéaires ou ramifiés,
- les (méth)acrylates de polyéthylène glycol
- les diènes tels que le butadiène ou l'isoprène.
- 25               Les autres monomères rentrant dans le copolymère de l'invention sont choisis parmi les monomères suivants :
- les dérivés styréniques
- les dérivés (méth)acryliques conduisant à des polymères de haute
- ~~Tg tels que l'acrylate de norbornyl ou le méthacrylate de méthyle.~~
- 30               - l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile

Les copolymères à gradient de l'invention peuvent être obtenus par la polymérisation radicalaire contrôlée, notamment suivant le mode opératoire décrit ci-après :

1°) On introduit dans un réacteur agité, contenant ou non un solvant, le mélange des monomères à polymériser, un initiateur de polymérisation radicalaire et un agent de contrôle de la polymérisation. Le mélange est mis sous atmosphère de gaz inerte vis-à-vis de la polymérisation radicalaire tel que l'azote ou l'argon. Comme solvant éventuel de polymérisation, on choisira avantageusement les acétates d'alkyle, tels qu'entre autres l'acétate de butyle ou d'éthyle, des solvants aromatiques, des solvants cétoniques ou alcooliques. Dans le cas où le mélange de monomères est miscible à l'eau, celle-ci peut être avantageusement utilisée comme solvant.

2°) On porte le mélange sous agitation à la température de polymérisation souhaitée. Cette température est choisie dans une gamme allant de 10°C à 160°C de préférence de 25°C à 130°C. Le choix de la température de polymérisation doit être optimisé en fonction de la composition chimique du mélange de monomères. En effet, certains monomères ayant des constantes cinétiques de propagation très élevée et une affinité pour l'agent de contrôle plus faible doivent être polymérisés à basse température (par exemple dans le cas d'une proportion importante de dérivés méthacryliques, on préférera une polymérisation à température comprise entre 25°C et 80°C.).

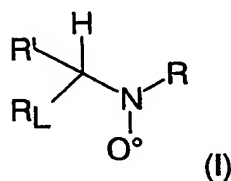
3°) Le milieu de polymérisation est éventuellement modifié pendant la polymérisation (avant d'atteindre 90% de conversion des monomères initiaux) par ajout supplémentaire d'un ou plusieurs des monomères du mélange initial. Cet ajout peut être réalisé de différentes manières comprises entre l'addition brutale à l'addition continue sur la durée totale de la polymérisation.

4°) La polymérisation est arrêtée lorsque la conversion souhaitée est atteinte. De cette conversion dépend la composition globale du polymère et la fonction  $G(x)$ . De préférence on atteindra plus de 50% de conversion. Atteindre plus de 90% de conversion est encore préféré.



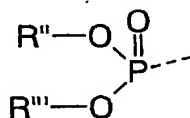
5°) Les éventuels monomères résiduels sont éliminés soit par évaporation soit par ajout d'une quantité d'initiateur classique de polymérisation tel que les dérivés peroxydiques ou azoïques.

Selon l'invention, l'agent de contrôle de la polymérisation est le  
5 nitroxyde I. Le procédé selon l'invention consiste en la synthèse des  
copolymères en présence de nitroxydes I :



10 - où R' et R identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitués par des groupements hydroxy, alcoxy, amino. En particulier, R et R' seront des groupements ter butyl.

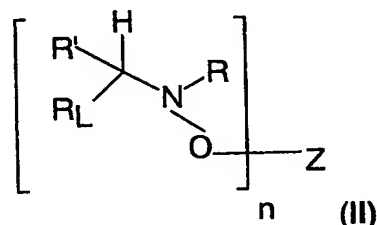
- et où RL est un groupement monovalent de masse molaire supérieur à 16 g/mol, pouvant être un groupement phosphoré ou aromatique, en particulier RL est un groupement phosphoré et plus particulièrement un groupement phosphonate de formule :



- où R'' et R''' identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino. En particulier R'' et R''' seront des groupements éthyle.

Les initiateurs de polymérisation conventionnels (azoïque ou peroxyde) peuvent être utilisés en respectant un ratio molaire Nitroxyde/initiateur compris entre 2 et 2,5 si l'on considère qu'une mole de ces initiateurs donne naissance à deux moles de chaînes polymères, ou entre 1 et 1,25 pour des initiateurs monofonctionnels.

Des alcoxyamines de formule générale (II) peuvent être avantageusement choisies pour initier la polymérisation et libérer en même temps le nitroxyde contrôlant cette polymérisation.



5

où n est un entier inférieur ou égal à 8 et de préférence compris entre 1 et 3 et Z est un radical monovalent ou multivalent de type styryle, acryle, ou méthacryle, les autres radicaux ayant les mêmes significations que ci-dessus.

10 La qualité du contrôle de la polymérisation peut être améliorée en additionnant à l'alcoxyamine II du nitroxyde I dans une proportion allant de 0 à 20 % molaires par rapport aux moles de fonctions alcoxyamines (une mole d'alcoxyamine multivalente apporte un nombre de fonctions alcoxyamine proportionnel à sa valence).

15

Le choix de l'initiateur sera dicté par les besoins de l'application :

- Un initiateur mono-fonctionnel conduira à des chaînes dissymétriques.

- Un initiateur poly-fonctionnel conduira à des macromolécules ayant une symétrie à partir d'un cœur.

20

Le choix des monomères hydrophiles / hydrophobes sera dicté par l'importance de situer les monomères hydrophiles à endroit précis de la chaîne.

Ainsi, si l'on veut que les motifs hydrophiles soient dans le cœur d'une chaîne polymère, on choisira un initiateur di-fonctionnel et un mélange de monomères tels que la réactivité des monomères hydrophiles est supérieure à celle des hydrophobes, c'est le cas par exemple de l'acide méthacrylique par rapport aux monomères acrylates en général. Dans le cas où l'on veut les motifs hydrophiles à la périphérie, on choisira le cas contraire comme par exemple le couple acrylate/vinyl pyrrolidone.

25

Les copolymères de l'invention sont hydrosolubles ou hydrodispersibles. Ils sont utiles dans les formulations pour peintures, adhésifs, colles et cosmétiques. Ils sont aussi utiles pour la dispersion pigmentaire.

Un des autres objets de l'invention est un procédé de mise en solution aqueuse des copolymères à gradients de l'invention consistant en :

1°) dissoudre le polymère dans une solution de cétone, à un taux de solide compris entre 20 et 90%, de préférence entre 20 et 50%, de préférence on choisira l'acétone ou la méthyléthyl cétone (MEC).

2°) Dans le cas des monomères hydrophiles de type acide, on ajoute à la solution vivement agitée une solution au moins 1M de base, telle qu'un sel d'ion hydroxonium ( $\text{OH}^-$ ), une amine, l'ammoniac, un sel de carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ou d'hydrogénocarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ). Dans le cas de monomères hydrophiles de type amine, on ajoute une solution au moins 1M d'acide tel que l'acide chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, les acides acétique et propionique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide borohydrique. Dans le cas de monomères neutres hydrophiles tels que la diméthyl acrylamide ou la vinyl pyrrolidone, la solution obtenue en 1 est laissée inchangée.

3°) On ajoute alors l'eau à la solution obtenue en 1 ou éventuellement en 2 sous vive agitation dans une proportion telle que le taux de solide obtenu soit compris entre 1 et 80%. Eventuellement, l'eau peut être remplacée par des mélanges eau/alcool dans des proportions allant de 99/1 à 50/50.

4°) On évapore la cétone par les techniques classiques d'évaporation, notamment en agitant la solution à 100°C. La concentration se poursuit jusqu'à l'obtention du taux de solide désiré.

En effet, la demanderesse a remarqué que pour réussir la mise en solution aqueuse de tels polymères, il convenait que ceux-ci fussent d'abord dissous dans une solution organique.

Un autre objet de la présente invention concerne la mise en œuvre de tels polymères en solution dans l'eau ou dans un mélange eau alcool à des concentrations supérieures ou égales à 5%. Les solutions aqueuses ou organiques de tels polymères faisant aussi partie de l'invention.

L'invention concerne aussi l'utilisation de telles solutions dans des formulations qui peuvent être utilisées dans différents secteurs tels que la cosmétique, les peintures, l'adhésion sur des surfaces ayant peu d'affinité naturelle pour l'eau, la dispersion de charges minérales.

5 Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

**Caractérisation des polymères :**

Les masses molaires et leur distribution ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES), par calibration universelle utilisant des polystyrènes comme standard et les coefficients de Mark-Houwink du  
10 PMMA pour les copolymères.

La composition chimique des copolymères peut être déterminée par RMN du proton, spectrométrie UV, infra rouge.

La caractérisation expérimentale du gradient est apportée par la mesure en cours de polymérisation de la composition chimique du polymère.

15 En effet, pour les polymères préparés par polymérisation vivante ou pseudo vivante, la longueur des chaînes est linéairement liée à la conversion. Autrement dit, si l'on sait quelle proportion d'un monomère  $M_1$  s'incorpore à un moment donné de la polymérisation, nous saurons quelle sera la longueur des chaînes à ce moment de la polymérisation et donc nous pouvons connaître la  
20 fonction  $[M_2](x)$  où  $x$  est la position par rapport à la longueur totale de la chaîne.

En prélevant à différents instants de la polymérisation et en faisant la différence de teneur en chaque monomère, on accède ainsi au gradient.

Une autre méthode pour déterminer la fonction gradient est la mesure au fur et à mesure de la conversion des monomères de la  $T_g$  du  
25 polymère. En effet, en première approximation, la  $T_g$  peut être estimée par la relation :

$$\frac{1}{T_g} = \sum \frac{x_i}{T_{gi}} \text{ où } T_{gi} \text{ désigne la } T_g \text{ de l'homopolymère du monomère } i$$

et  $x_i$  sa fraction massique.

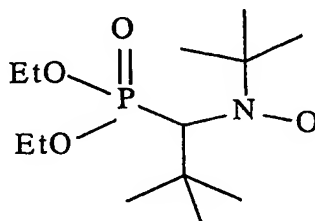
Ces méthodes reflètent la composition chimique moyenne du  
30 matériau obtenu par polymérisation. Il est important de démontrer en outre que toutes les chaînes de polymères ont une composition analogue. Pour cela, on

utilisera avantageusement la chromatographie d'absorption liquide qui permet de séparer les chaînes polymères, non plus selon leur poids moléculaire mais selon leur polarité. Cette dernière reflète la composition chimique des polymères constituant le matériau.

5

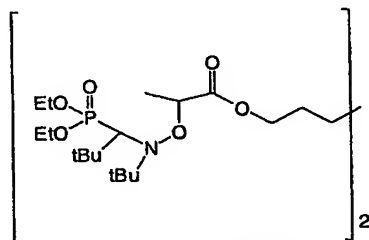
**Amorçeurs et agent de contrôle utilisés :**

Le radical libre stable utilisé comme agent de contrôle de polymérisation dans les exemples et référencé SG1 correspond à la formule suivante :



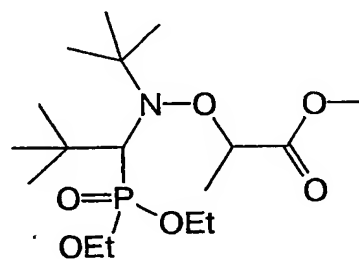
10

Les alcoxyamines DIAMS et MONAMS cités dans les exemples correspondent aux formules suivantes :



DIAMS

15



MONAMS

**coefficients de réactivité relative de certains monomères utilisés :**

Le tableau 1 rappelle certains des coefficients de réactivité relative utilisés dans les exemples :

20

Tableau 1 : Coefficients  $r_1, r_2$  de réactivité des couples de monomères M1/M2

M1	M2	AE	S	MAM	AMA	AA	Anhydride maléique	NVP
	\	1	0,18	0,11	0,31	0,91	/	
	AE	1	0,18	0,11	0,31	0,91	/	
	S	0,84	1	0,478	0,418	0,25	0,01	17
	MAM	2,8	0,585	1	1,28	/	5,2	
	AMA	1,25	0,6	0,48	1	/	/	
	AA	1,31	0,136	/	/	1	/	
	Anhydride maléique		0,02	0,02	/	/	/	
	NVP		0,05					

NVP N vinyl pyrrolidone  
 AE Acrylate d'éthyle  
 S Styrène  
 MAM Méthacrylate de méthyle  
 AA Acide acrylique  
 AMA Acide méthacrylique

### Exemple 1 : synthèse en masse de copolymère à gradient

Le mélange de réactifs est le suivant :

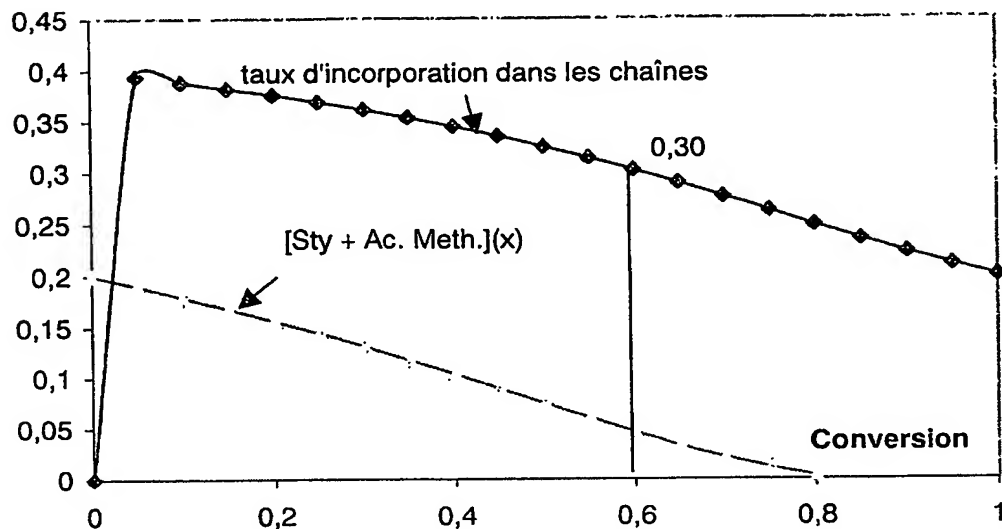
- MONAMS : 3,0 g
- SG1 : 0,18 g
- Acrylate d'éthyle (AE) : 480 g      soit 80% en poids / poids total de monomères
- Styrène (S) : 60 g      soit 10% en poids / poids total de monomères
- Acide méthacrylique (AMA) : 60 g      soit 10% en poids / poids total de monomères

L'ensemble des constituants est mélangé, en l'absence de solvant, sous atmosphère d'azote, puis chauffé à une température maintenue entre 110 et 115°C pendant 198 minutes.

Le calcul du gradient par simulation donne la courbe ci-dessous. La validité de ce modèle est donné par le suivi des concentrations relatives des trois monomères par chromatographie gazeuse et analyse RMN des polymères.

On constate qu'à 60% de conversion, la composition chimique du copolymère est : 68,4% d'acrylate d'éthyle, 16,1% de styrène et 15,5% d'acide méthacrylique, selon la RMN sur la courbe calculée (69%).

Incorporation du mélange STY,MAA en fonction de la conversion (taux d'Acrylate de départ : 80%)



STY et MAA de la figure ci-haut signifient respectivement Styrène et Acide Méthacrylique.

La composition finale du copolymère est la suivante :

- 5 - acrylate d'éthyle : 68,4% en poids
- styrène : 16,1% en poids
- acide méthacrylique : 15,5 % en poids

Par LAC, la trace du polymère montre la faible polydispersité de la composition chimique des chaînes.

10 La mesure des masses par chromatographie d'exclusion stérique conduit aux résultats suivants :

Mn= 32140 g/mol et Mw=51700 g/mol, d'où un indice de polydispersité  $I_p = 1,6$ .

Une représentation schématique du copolymère obtenu peut être la suivante :

15



dans laquelle les sphères foncées désignent les enchaînements styrène/acide méthacrylique, et les sphères blanches désignent les enchaînements acrylate d'éthyle.

20

**Exemple 2 : synthèse en masse de copolymère à gradient**

Selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1, on a préparé différents copolymères à partir du mélange de réactifs suivant :

- 5 - MONAMS : 3,0 g  
 - SG1 : 0,18 g  
 - Styrène : 60 g  
 - Acide méthacrylique : 60 g  
 - Acrylate (ou mélange d'acrylate) : 480 g

10

Exemple	Acrylate	Caractéristiques du copolymère	Composition finale du copolymère (% en poids)
2a	Acrylate de butyle (Abu)	Mn= 31100 g/mol Mw= 52930 g/mol Ip = 1,7	Styrène :18 Ac. méthacrylique : 22 Acrylate de butyle : 60
2b	Acrylate de méthyle (AMe)	Mn= 32750 g/mol Mw= 61470 g/mol Ip = 1,88	Styrène :20 Ac. méthacrylique : 21 Acrylate de méthyle: 59
2c	Mélange 50/50 en poids acrylate de butyle/acrylate d'éthyle(AE)	Mn= 29690 g/mol Mw= 51630 g/mol Ip = 1,74	Styrène :18 Ac. méthacrylique : 16 Acrylates : 66

**Exemple 3 : synthèse en présence de solvant**

- 15 La même synthèse qu'à l'exemple 1 est réalisée, mais en présence de solvant.  
 Le mélange de réactifs est le suivant :
- MONAMS : 3,43 g  
 - SG1 : 0,2 g  
 - Acrylate d'éthyle : 336 g  
 20 - Styrène : 42 g  
 - Acide méthacrylique : 42 g  
 - Toluène : 180 g



L'ensemble des constituants est mélangé, dans le toluène comme solvant, sous atmosphère d'azote, puis chauffé à une température maintenue entre 110 et 115°C, pendant 198 minutes.

Le taux de conversion final est de 82%, et le taux de solide obtenu est de  
5 57,2% en poids.

On détermine les résultats analytiques ci-après :

Mn = 30570 g/mol, Mw= 50500 g/mol et Ip = 1,65.

La composition finale du copolymère est donnée par chromatographie d'absorption liquide (LAC), qui indique la similitude de  
10 composition avec le copolymère préparé à l'exemple 1 et l'absence d'homopolymère dans les matériaux. Ceci est illustrée par la courbe 1 ci-dessus donnée dans l'exemple 1.

#### **Exemple 4 : synthèse en présence de solvant**

15

On réalise, selon le procédé de l'exemple 3, la synthèse d'un nouveau copolymère mais dans un solvant différent : la méthyl éthyl cétone.

La composition initiale du mélange est :

- MONAMS : 4,893 g
- 20 - SG1 : 0,2881 g
- Acrylate d'éthyle : 293,8 g
- Acrylate de méthyle : 32, 66 g
- Styrène : 76,8 g
- Acide méthacrylique : 76,8 g
- 25 - Méthyléthylcétone : 120 g

Le taux de conversion finale est de 99%, le taux de solide obtenu est de 79,9%.

On détermine les résultats analytiques ci-après :

Mn = 30500 g/mol

Mw= 58000 g/mol

30 - Ip = 1,9

L'incorporation des monomères au cours du temps est mesurée en suivant par chromatographie gazeuse les taux de monomères résiduels au cours du temps :

temps		0	75	130	190	290	400
Conversion Globale		0	16	30,5	49,5	85,4	99
residuels (%)	AMe	5,45	5,1	3,75	3,75	1,6	0,13
	AE	48,95				17,95	1,2
	AMA	12,8	12,15	4,6	2	0,35	0,08
	S	12,8	12,46	6,7	3,92	0,15	0,007

\*Le taux de résiduel total est calculé en tenant compte du solvant quantifié par le taux de solide.

On note que chaque monomère est présent tout au long de la réaction.

La composition finale du copolymère est la suivante :

- acrylate d'éthyle : 34% en poids
- acrylate de méthyle : 34% en poids
- styrène : 16% en poids
- acide méthacrylique : 16% en poids

### Exemple 5

On prépare une solution aqueuse à 10% de taux de solide, du copolymère préparé à l'exemple 2a.

Pour ce faire, le polymère est préalablement séché à l'étuve. Puis, on dissout 10 g de polymère dans 90 ml d'eau comprenant 1,6 g d'AMP (amino-2-méthyl-2- propanol). On obtient une dispersion aqueuse limpide et très fluide. La taille des particules, mesurée par diffusion (appareil Coulter 4NW) est de 33 nm.

### Exemple 6

On prépare une solution aqueuse du copolymère préparé à l'exemple 1.

On dissout 10 g de polymère dans 40 g de tétrahydrofurane; on ajoute 1,41 g d'AMP (amino-2-méthyl-2- propanol) dissous dans 10 ml d'eau. La

solution s'épaissit. On ajoute alors lentement et sous vive agitation 90 ml d'eau déminéralisée. La solution reste limpide et redevient fluide.

Le solvant est évaporé et on obtient une dispersion aqueuse limpide et fluide. La taille des particules, mesurée par diffusion (appareil Coulter 4NW)  
5 est de 199 nm.

**Exemple 7** : exemple d'utilisation d'une solution de copolymère à gradient dans la fabrication de gels en solvant ou aqueux.

10 10 g du copolymère de l'exemple 2b sont dilués dans 90g de méthyl éthyl cétone. On ajoute au milieu sous agitation 0,8g de propyldiamine et on obtient instantanément un gel.

10 g du copolymère de l'exemple 7 sont dilués dans 90 de méthyl éthyl cétone. On ajoute au milieu 2g d'éthanol diisopropylamine. Le milieu reste fluide. On ajoute 180g d'eau à cette solution. On obtient un gel aqueux.

## REVENDICATIONS

1. Copolymère à gradients comprenant au moins deux monomères, le premier ( $M_1$ ) dont l'homopolymère correspondant à une  $Tg_1$  inférieure à 20°C représentant au moins 50% en poids du poids total du copolymère, le second ( $M_2$ ) dont l'homopolymère correspondant à une  $Tg_2$  supérieure à 20°C et de préférence supérieure à 50°C représentant au plus 50% en poids du poids total du copolymère, au moins un des monomères doit être hydrophile et représenter au moins 5 % en poids du poids total du copolymère caractérisé en ce qu'il comprend au moins un monomère  $M_i$  tel que la probabilité de rencontrer  $M_i$  en une position quelconque normalisée  $x$  située sur la chaîne polymère est non nulle.
2. Copolymère selon la revendication 1 caractérisé en ce que  $Tg_1$  est comprise entre -150 et 20°C et de préférence entre -120 et 15°C.
3. Copolymère selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il présente des masses moyennes comprises entre 5000 g/mol et 1000000 g/mol, des indices de polymolécularité compris entre 1,1 et 2,5, de préférence entre 1,1 et 2.
4. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère hydrophile représente au moins 10% en poids du poids total du copolymère.
5. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère hydrophile est choisi dans le groupe comprenant :
  - les acides carboxyliques éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique ou l'acide fumarique,
  - les acrylates et méthacrylates de polyéthylène glycol ou de glycol substitués ou non sur leur fonction terminale par des groupements alkyl, phosphates, phosphonates, sulfonate,

- les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide ou le méthacrylamide et leur dérivés N substitués,
- les acrylates et méthacrylates d'aminoalkyle, les mthacrylamides d'aminoalkyle,
- 5 - les anhydrides carboxyliques porteurs d'une liaison vinylique tels que l'anhydride maléique ou l'anhydride fumarique,
- les vinyls amides tels que la vinyl pyrrolidone ou la vinyl acétamide,
- les vinyls amines tels que la vinyl morpholine ou la vinyl amine,
- la vinyl pyridine.

10

6. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le monomère  $M_1$  est choisi parmi les monomères suivants :

- acrylate d'alkyle en C1-C12 linéaires ou ramifiés,
- acrylate ou méthacrylate de polyéthylène glycol,
- 15 - les diènes tels que le butadiène ou l'isoprène.

15

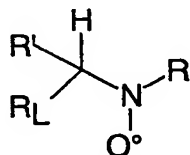
7. Procédé d'obtention de copolymère à gradients par la polymérisation radicalaire contrôlée en solution ou en masse, à une température comprise entre 10 et 160°C et de préférence comprise entre 25 et 130°C en présence d'un initiateur de polymérisation radicalaire et d'un agent de contrôle de la polymérisation, d'un mélange de monomères comprenant au moins deux monomères le premier ( $M_1$ ) dont l'homopolymère correspondant à une  $Tg_1$  inférieure à 20°C, de préférence comprise entre -150 et 20°C et encore plus préférentiellement comprise entre -120 et 15°C, représentant au moins 50% en poids du poids total du mélange, le second ( $M_2$ ) dont l'homopolymère correspondant à une  $Tg_2$  supérieure à 20°C et de préférence supérieure à 50°C représentant au plus 50% en poids du poids total du mélange, au moins un des monomères doit être hydrophile et représenter au moins 5% en poids du poids total du mélange.

20

25

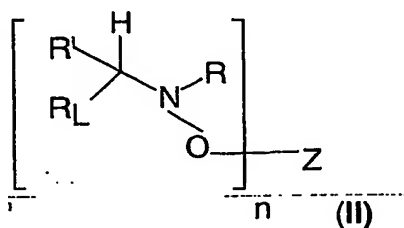
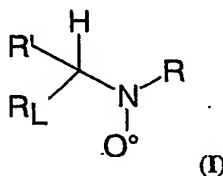
30

8. Procédé suivant la revendication 7 caractérisé en ce que l'agent de contrôle de la polymérisation est un nitroxyde de formule générale :



- où R' et R identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino, de préférence R et R' sont des groupements terbutyle
- et où RL est un groupement monovalent de masse molaire supérieur à 16 g/mol, pouvant être un groupement phosphoré ou un groupement aromatique.

9. Procédé suivant la revendication 7 caractérisé en ce que l'initiateur de polymérisation et l'agent de contrôle sont remplacés avantageusement par un mélange constitué d'alcoxyamine répondant à la formule générale (II) et de nitroxyde répondant à la formule générale (I) suivantes :



dans lesquelles :

- n est un entier inférieur ou égal à 8 et de préférence compris entre 1 et 3,

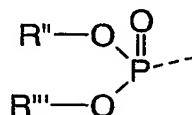
- Z est un radical monovalent ou multivalent de porteur de type styryl, acryle, ou méthacryle,

- où R' et R identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino, de préférence R et R' sont des groupements ter butyl

- et où RL est un groupement monovalent de masse molaire supérieur à 16 g/mol pouvant être un groupement phosphoré ou un groupement aromatique

le nitroxyde (I) représentant de 0 à 20 % en poids du poids total du mélange.

10. Procédé suivant la revendication 8 ou 9 caractérisé en ce que en particulier RL est un groupement phosphoré et plus particulièrement un groupement phosphonate de formule :



- où R'' et R''' identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à formé un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino, en particulier R'' et R''' sont des groupements éthyle,

le nitroxyde (I) représentant de 0 à 20 % en poids du poids total du mélange.

11. Procédé de mise en solution aqueuse des copolymères à gradient des revendications 1 à 6 ou susceptibles d'être obtenues suivant le procédé des revendications 7 à 10 selon les étapes suivantes:

1°) dissoudre le copolymère dans une solution de cétone telle que l'acétone ou la méthyléthyl cétone (MEC) à un taux de solide compris entre 20 et 90%, de préférence entre 20 et 50%,

2°) la solution obtenue en 1 est neutralisée si nécessaire par ajout d'une solution molaire soit d'acide soit de base, le choix acide ou base étant conditionné par la nature chimique du monomère hydrophile,

3°) On ajoute alors l'eau à la solution obtenue en 1 ou éventuellement en 2 sous vive agitation dans une proportion telle que le taux de solide obtenu soit compris entre 1 et 80%, éventuellement, l'eau peut être remplacée par des mélanges eau/alcool dans des proportions allant de 99/1 à 50/50.

4°) On évapore la cétone jusqu'à l'obtention du taux de solide désiré.

12. Solutions aqueuses obtenues suivant le procédé de la revendication 11.
13. Utilisation des copolymères à gradients des revendications 1 à 6 ou susceptibles d'être obtenus suivant le procédé des revendications 7 à 10 dans les formulations pour peintures, adhésifs, colles ainsi que dans les formulations cosmétiques.
14. Utilisation des copolymères à gradients des revendications 1 à 6 ou susceptibles d'être obtenus suivant le procédé des revendications 7 à 10 pour la dispersion pigmentaire.
15. Utilisation des solutions aqueuses de la revendication 12 dans les formulations pour peintures, adhésifs, colles ainsi que dans les formulations cosmétiques.
16. Utilisation des solutions aqueuses de la revendication 12 pour la dispersion pigmentaire.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR03/03669

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/12 C08F293/00 C08F2/38 C09J133/06 C09D133/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C09J C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/068487 A (QUEVAL LIONEL ;BONNET-GONNET CECILE (FR); DESTARAC MATHIAS (FR); R) 6 September 2002 (2002-09-06) claim 17; example 1	1-10
X	WO 02/068550 A (QUEVAL LIONEL ;BONNET-GONNET CECILE (FR); DESTARAC MATHIAS (FR); R) 6 September 2002 (2002-09-06) examples 5,6	12-16
A	WO 99/03894 A (CIBA GEIGY AG) 28 January 1999 (1999-01-28) the whole document	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the International filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 May 2004

Date of mailing of the international search report

17/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Y

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03669

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02068487	A	06-09-2002	US 2001044498 A1 22-11-2001
			EP 1401903 A2 31-03-2004
			EP 1401973 A2 31-03-2004
			EP 1383813 A2 28-01-2004
			WO 02068486 A2 06-09-2002
			WO 02068550 A2 06-09-2002
			WO 02068487 A2 06-09-2002
			US 2004071871 A1 15-04-2004
			EP 1397403 A2 17-03-2004
			EP 1392737 A1 03-03-2004
			EP 1397417 A1 17-03-2004
			WO 02090409 A2 14-11-2002
			WO 02090397 A1 14-11-2002
			WO 02090424 A1 14-11-2002
			US 2002198347 A1 26-12-2002
WO 02068550	A	06-09-2002	US 2001044498 A1 22-11-2001
			EP 1401903 A2 31-03-2004
			EP 1401973 A2 31-03-2004
			EP 1383813 A2 28-01-2004
			WO 02068486 A2 06-09-2002
			WO 02068550 A2 06-09-2002
			WO 02068487 A2 06-09-2002
			US 2004071871 A1 15-04-2004
			EP 1397403 A2 17-03-2004
			EP 1392737 A1 03-03-2004
			EP 1397417 A1 17-03-2004
			WO 02090409 A2 14-11-2002
			WO 02090397 A1 14-11-2002
			WO 02090424 A1 14-11-2002
			US 2002198347 A1 26-12-2002
WO 9903894	A	28-01-1999	AU 8440798 A 10-02-1999
			DE 69812633 D1 30-04-2003
			DE 69812633 T2 23-10-2003
			WO 9903894 A1 28-01-1999
			EP 0996643 A1 03-05-2000
			JP 2001510208 T 31-07-2001
			TW 404954 B 11-09-2000
			US 6262206 B1 17-07-2001
			US 2001008928 A1 19-07-2001
			US 2001039315 A1 08-11-2001

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/R 03669

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08F220/12 C08F293/00 C08F2/38 C09J133/06 C09D133/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F C09J C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 02/068487 A (QUEVAL LIONEL ;BONNET-GONNET CECILE (FR); DESTARAC MATHIAS (FR); R) 6 septembre 2002 (2002-09-06) revendication 17; exemple 1	1-10
X	WO 02/068550 A (QUEVAL LIONEL ;BONNET-GONNET CECILE (FR); DESTARAC MATHIAS (FR); R) 6 septembre 2002 (2002-09-06) exemples 5,6	12-16
A	WO 99/03894 A (CIBA GEIGY AG) 28 janvier 1999 (1999-01-28) le document en entier	1-16

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 mai 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/05/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rouault, Y

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No  
PCT/FR/03669

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 02068487	A	06-09-2002	US 2001044498 A1	22-11-2001
			EP 1401903 A2	31-03-2004
			EP 1401973 A2	31-03-2004
			EP 1383813 A2	28-01-2004
			WO 02068486 A2	06-09-2002
			WO 02068550 A2	06-09-2002
			WO 02068487 A2	06-09-2002
			US 2004071871 A1	15-04-2004
			EP 1397403 A2	17-03-2004
			EP 1392737 A1	03-03-2004
			EP 1397417 A1	17-03-2004
			WO 02090409 A2	14-11-2002
			WO 02090397 A1	14-11-2002
			WO 02090424 A1	14-11-2002
			US 2002198347 A1	26-12-2002
WO 02068550	A	06-09-2002	US 2001044498 A1	22-11-2001
			EP 1401903 A2	31-03-2004
			EP 1401973 A2	31-03-2004
			EP 1383813 A2	28-01-2004
			WO 02068486 A2	06-09-2002
			WO 02068550 A2	06-09-2002
			WO 02068487 A2	06-09-2002
			US 2004071871 A1	15-04-2004
			EP 1397403 A2	17-03-2004
			EP 1392737 A1	03-03-2004
			EP 1397417 A1	17-03-2004
			WO 02090409 A2	14-11-2002
			WO 02090397 A1	14-11-2002
			WO 02090424 A1	14-11-2002
			US 2002198347 A1	26-12-2002
WO 9903894	A	28-01-1999	AU 8440798 A	10-02-1999
			DE 69812633 D1	30-04-2003
			DE 69812633 T2	23-10-2003
			WO 9903894 A1	28-01-1999
			EP 0996643 A1	03-05-2000
			JP 2001510208 T	31-07-2001
			TW 404954 B	11-09-2000
			US 6262206 B1	17-07-2001
			US 2001008928 A1	19-07-2001
			US 2001039315 A1	08-11-2001